PRODUCTION OF 1-HEXENE

Publication number: JP9268133 Publication date: 1997-10-14

Inventor: MIMURA HIDEYUKI; AOYAMA TAKAMITSU;

YAMAMOTO TOSHIHIDE; OGURI MOTOHIRO; KOIE

YASUYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification: - international:

- international: B01J31/34; C07C2/08; C07C2/26; C07C11/107; C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00; C08F10/02; B01J31/26; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00;

C08F10/00; (IPC1-7): C07C11/107; B01J31/34; C07C2/08: C07C2/26: C08F4/69: C08F10/02

C07C2/08; C07C2/26; C08F4/69; C08F10/02

- European:

Application number: JP19960080037 19960402 Priority number(s): JP19960080037 19960402

Report a data error here

Abstract of JP9268133

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing 1-hexene by trimerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising a chromium compound, an alkyl metal compound and an imide compound, capable of highly selectively obtaining the 1-hexene by adding a specific heterogeneous element-containing organic compound in a specified amount to the reaction system. SOLUTION: This method for producing 1-hexene comprises trimerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising a chromium compound, an alkyl metal compound and highly safe and easily handleable imide compound. Therein, one or more kinds of heterogeneous element-containing organic compounds selected from the group consisting of an oxygen-containing organic compound, a sulfur-containing organic compound and a phosphorus-containing organic compound is added to the reaction system in an amount of 0.1-100000 equivalents per mole of the chromium compound. The oxygen-containing organic compound includes carboxylia cacids, carboxylate esters and ketones. The sulfur-containing organic compound includes thiol compounds, sulforate sesters and sulfide compounds. The phosphorus-containing organic compound includes thiol compound, sulforate sesters and sulfide compounds. The phosphorus-containing organic compound includes phosphire compounds, phosphire compounds and phosphire to compound includes phosphire compounds, phosphire compounds and

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-268133 (43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. ⁶		藏別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
C07C	11/107		6958-4H	C 0	7 C	11/107			
B01J	31/34			B 0	1 J	31/34		Z	
C07C	2/08		6958-4H	CO	7 C	2/08			
	2/26		6958-4H			2/26			
C08F	4/69	MFG		C 0	8 F	4/69		MFG	
			審查請求	未辦求	請求	≷項の数8	OL	(全 12 頁)	最終頁に続く
(21)出願番	y	特膜平8-80037		(71)	出鞭	A 000000	3300		
						東ソー	株式会	社	
(22)出願日		平成8年(1996)4	月2日			山口県	新南陽	市開成町4560	番地
				(72)	発明	首 三村	英之		
						三重與	四日市	市羽津乙129	
				(72)	発明	者 青山	隆充		
						三重男	市日四月	市羽津乙129	
				(72)	発明:	者 山本	敏秀		
						三重男	市日四月	市別名3-5	- 1
				(72)	発明:	者 小栗	元宏		
						三重明	四日市	市別名6-7	- 8
				(72)	発明	督 鯉江	泰之		
						三重集	員弁郡	東員町城山2	-26-14

(54) 【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

(57)【要約】

いが容易で、かつ高高性な棘蜒系を用い、しかも高温状的に1ーヘキセンを動造する方法を提供する。 【解決手段】 クロム化合物、アルギル全属化合物及が イミド化合物からなるクロム棘蜒の存在下にエチレンを 三量化する反応において、酸素含有有酸化合物、蛋質含 有有機化合物からなるを用すり ばれたかなくとも一種以上のヘテロ元素含有有酸化合物 を、クロム化合物11モル当たりに0.1~100,00 当量の割合で反応系に添加する。

【課題】 エチレンを三量化する反応において、取り扱

【特許請求の範囲】

【請求項1】クロル化合物、アルキル金属化合物及びイ ミド化合物からなるクロム機媒の存在下にエナレンを三 量化する反応において、酸素含有有概化合物、核黄含有 有機化合物及びリン含有有機化合物からなる群より選ば れた少などもと一種以上のペテリ四元素含有機化合物 を、クロム化合物1モル当たりに0.1~10,00 0当域の約合で灰厄素に添加することを特徴とする1ー ペキセンの脚的方法。

【請求項2】酸素含有有機化合物がカルボン酸類、カルボン酸エステル類、カルボン酸無水物類、ケトン類、エーテル類、フラン類及びアルコール類からなる群より遊ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の1ーペキセンの製造方法。

【請求項3】就黄含有有機化合物がチオール類、スルホン酸エステル類、スルフィド類、ジスルフィド類及びチオフェン類からなる群より選ばなた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の1ーへキセンの製造方法。

【請求項4】リン含有有機化合物がホスフィン類、ホス フィンオキシド類、ホスファイト類及びホスフェート類 からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の化合物で あることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載の1 一へキセンの製造方法。

【請求項5】イミド化合物が下記一般式(1) 【化1】

$$M \left(-N\right) \xrightarrow{R^1} d$$
 (1)

(式中、dは1~4の整数である。Mは水栗、又は周期 維表第1A、IIA、IB、IIB、IIB、IIB 等しくは IVB 能の部盤独告を召又は無密機の金銀元素を表す。R i、R はそれぞれ水栗、炭栗敷1~10のアルキル 基、ハロゲン原子、アリール基、又はRi、R が炭素・ 炭素結合により結合した機体電塊基からなる群より選ば れた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であ ることを特徴とする語求項1乃至語求項4に記載の1− ペキセンの製造方法。

【請求項6】クロム化合物が下記一般式(2) CrA_nB_n (2)

(式中、 mは1~6の整数であり、 のは0~4の整数で ある。またAは炭素数1~20のアルキル基、アリール 基、アレーン、アルコキン基、カルポキシレート基、β ージトトナート基、βーケトエステル基及びアミド基、 のガン原子、とドロキシル基、硝酸基、硫酸法、硝酸 素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より海径付か、 少なくとも1種以上を表し、Bは雲素含有化合物、リン含有化合物、比索含有化合物、アンチとか着化合物、 能素含有化合物に素含有化合物・アンキエシ育化合物、 れた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載の1 -ヘキセンの製造方法。

【請求項7】アルキル金属化合物が下記一般式(3) R。MX。 (3)

(丸中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1~3である。Mは1ナチム、マグ ネシウム、亜強、ボロンスはアルミニウムを夫し、Rは 炭素敷1~10のアルキル基からなる群より選ばれた少 なくとも1種以上を表し、Xは水素原で、アルコキシ ま、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた 少なくとも1種以上を表す)で示される化合物、又は アルミノキサンであることを特徴とする請求項1万至6 に容認の1~今よとの場面がより。

【請求項8】請求項1 乃至請求項7のいずれかに記載の クロム触媒に更に下記一般式(4)

R'_iM'_jX'_k (4) (式中、iは0~4の整数であり、Jは0~1の整数であり、またkは1~4の整数である。R'は水素又は炭

素数1~20の炭化水素を表し、M^{*}は週期様表第 I A、IIIA、VIII、IIB、IIIB、IVB者 はVB族の元素を表し、X^{*}はハロゲン原子より選出 はた少なくとも1種以上を表す)で示されるハロゲン化 物が含まれることを特徴とする1−ヘキセンの製造方

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化 による1 — ヘキセンの製造方法に関する。本発明で得ら れる1 — ヘキセンは、線状低密度ボリエチレン (LLD PE)の原料コモノマーや可塑剤原料として極めて有用 な化合物である。

[0002]

【従来の技術】エチレンを三単化する反応において、ク した機能を用い1・へキセンを製造することは公知であ あ。例えば、米国特許第3347840号明結構及び特 開昭62-265237号公報には、クロム化合物、ア ルミスキウンとジメトキシェスシをのエーテル化分割 からなる機構系が、又特開平6-239920号公報に は、クロム化合物、ビロール含有化合物、金属アルキル からなる機構系が、不対場である。 からなる機構系が、不対場である。 からなる機構系が、不対場である。 からなる機構系が、である。 からなる機構系が、である。 のは、クロム化合物、ビロール含有化合物、金属アルキル からなる機構系が開いまたが、いる。

【0003】一方、先に未興明名らは、クロム化合物、 アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる取り扱い の容勢なオレフィンの低量合態度、及びそれを用いたオ レフィンの低重合反応・管塞した。この方法に従えば、 オレフィンの低重合反応・特にエナレンの三量作反応に より、1 ーペキセンを高部件で得ることができる。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】一般に、クロム触媒を 用いるエチレンの三量化反応においては、三量化反応終

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はエチレンを三量化する反応において、取り扱いが容易で、かつ高活性を触媒系を用い、しかも高温択的に1−ヘキセンを製造する方法を提供することである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本売明書もは、上記の課題を解決するため就業検討を行った結果、クロム化合物、アルキル金属化合物及び受沈性の高い取り扱いの容易なくまり化合物からなるクロム機様の存在下にエナンを三版化する民民において、対策のハテロ元素者有有機化合物を、特定の範囲の量で反応系に活加すると高道択的に1~ヘキセンを得ることができることを見い出し、本事明を完成するに至った。

【0007】即ち未短明法、クロム化合物、アルギル金 原化合物及びイミド化合物からなるクロム触媒の存在下 にエチレンを三量化する反応において、能禁告右有様化 合物、減費含有有様化合物及びリン含有有機化合物から なる罪より選ばれた少なくとも一種以上のペテロ未完ち 有有機(合物を、クロム化合物 出土当先りにつ、1~ 100、000当量の割合で反応系に添加することを特 彼とする1~ペキセンの製造方法に関する。 [0008]

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく 證明する。

【0009】本等明において、クロル化合物、アルキル金閣化合物及びイミド化合物からなるクロ人嫌嫌が用いられる。本等明において使用されるイミド化合物は、イミド構造を有する化合物で含ればいかなる化合物でもよく、例えば、マレイミド、1ークロロエテンー1、2ージカルボキシイミド、1ーフルオロエテンー1、2ージカルボキシイミド、1ーフルオロエテンー1、2ージカルボキシイミド、1、2ージウロロエテンー1、2ージカルボキシイミド、1、2ージウロロエテンー1、2ージカルボキシイミド、5トラコイミド、2ーブー2、3ージカルボキシイミド、1、1、2ージのロステンー1、2ージカルボキシイミド、1、1、2ージウロロエテンー1、2ージカルボキシイミド、5トラコイミド、2ープテー2、3ージカルボキシイミド、1、1・シクロベンテンー2、3ージカルボキシイミド、1・シクロベンテンー2、3ージカルボキシイミド、1・シクロベンテン・2、3ージカルボキシイミド、1・シクロベンテン・2、3ージカルボキシイミド、1・シクロベンテン

1, 2-ジカルボキシイミド、スクシンイミド、α。 $\alpha - \mathcal{S} \times \mathcal{F} \mathcal{N} - \mathcal{B} - \mathcal{S} \times \mathcal{F} \mathcal{N} \times \mathcal{S} \times$ αープロピルスクシンイミド、グルタルイミド、3。 3-ジメチルグルタルイミド、ベメグリド、フタルイミ ド. 3. 4. 5. 6 - テトラクロロフタルイミド. 1. 2-シクロヘキサンジカルボキシイミド、1、2、3、 6-テトラヒドロフタルイミド、1,2,3,4-テト ラヒドロフタルイミド、3、4、5、6-テトラヒドロ フタルイミド、1、8ーナフタルイミド、2、3ーナフ タレンジカルボキシイミド、シクロヘキシイミド、N-クロロスクシンイミド、N-プロモスクシンイミド、N - ヨードスクシンイミド、N- (メトキシカルボニル) マレイミド、N-(ヒドロキシ)マレイミド、N-(カ ルバモイル)マレイミド等のイミド類が挙げられる。 【0010】さらに、N-(トリメチルシリル)マレイ ミド、N-(トリメチルシリル) コハクイミド、N-(トリメチルシリル)シトラコンイミド、N-(トリメ チルシリル)-2-ブテン-2、3-ジカルボキシイミ ド. N-(トリメチルシリル)-1-シクロペンテン- 2ージカルボキシイミド、Nー(トリメチルシリ) (1, 1) - (トリメチルシリル)スクシンイミド、N-(トリエ チルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-プロビルシ リル)マレイミド、N-(トリーn-ブチルシリル)マ レイミド、N-(トリーn-ヘキシルシリル)マレイミ ド、N-(トリベンジルシリル)マレイミド、N-(n ープチルジメチルシリル)マレイミド、N-(t-ブチ ルジメチルシリル) マレイミド、N-(ジメチルゼキシ ルシリル)マレイミド、N-(n-オクチルジメチルシ リル) マレイミド、N-(n-オクタデシルジメチルシ リル) マレイミド、N - (ベンジルジメチルシリル) マ レイミド、N-(メチルジブチルシリル)マレイミド、 N-(フェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p ーメトキシフェニルジメチルシリル)マレイミド、Nー (p-トルイルジメチルシリル)マレイミド、N-(ト リフェニルシリル) マレイミド、N-(トリブチルチ ン) マレイミド、N-(トリオクチルチン) マレイミ ド、N-(ジイソプチルアルミニウム)マレイミド、N (ジエチルアルミニウム)マレイミド、水銀マレイミ ド、銀マレイミド、カルシウムマレイミド、カリウムマ レイミド、ナトリウムマレイミド、リチウムマレイミド 等の金属イミド類が挙げられる。これらのうち活性の面 から下記一般式(1) [0011]

[482]

$$\mathbf{M} \left(-\mathbf{N} \right)_{\mathbf{R}^{2}}^{\mathbf{R}^{1}} \right)_{\mathbf{d}} \qquad (1)$$

【0012】(式中、dは1~4の整数である。Mは水

IB若しくはIVB族の置換基含有又は無置機の金属元 素を表す。 R^1 , R^2 はそれぞれ水素、炭素数 $1\sim10$ のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR1, R2が炭素-炭素結合により結合した環状置極基からな る群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示され るイミド化合物が好ましく用いられる。より好ましくは マレイミド、N-(トリメチルシリル)マレイミドやN (トリプチルチン)マレイミドが用いられる。また。 前記イミド化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみなら ず、二種以上を混合して用いることも可能である。 【0013】ここで、金属イミドとは、イミドから誘導 される金属イミド、あるいはこれらの混合物であり、具 体的にはイミドとIA族、IIA族、IB族、IIB 族、IIIB族及びIVB族から選択される金属との反 応により得られるイミド化合物である。この金属イミド 化合物の合成法は、特に限定するものではなく、公知の 方法で合成できる。例えば、IA及びIIA族金属のイ ミド化合物は、リチウム、ブチルリチウム、ナトリウ ム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、臭化メチルマ グネシウム、塩化プチルマグネシウム等のIA及びII A族金属化合物とイミド化合物を反応させることで合成 できる。又、IB及びIIB金属のイミド化合物は、硝 酸銀、塩化銀、塩化水銀等のIB及びIIB金属化合物 とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させることで 合成できる。IIIB及びIVB族金属のイミド化合物 は、トリメチルシリルクロリド、トリプチルシリルクロ リド トリプチルチンクロリド ジエチルアルミニウム クロリド等のIIIB及びIVB族の金属塩化物とイミ ド化合物をアルカリの存在下で反応させたり、前記のI IIB及びIVB族の金属塩化物とIA、IIA、I B、IIB族の金属イミド化合物を反応させたり、又、 トリブチルチンヒドリド、トリイソブチルアルミニウム ヒドリド等のIIIB及びIVB核の金属ヒドリドとイ ミド化合物を反応させることで合成できる。具体的に tt. Polymer Journal, 24, 679 (1992)によれば、N-(トリアルキルシリル)マ レイミドは、マレイミド又は銀マレイミドとトリアルキ ルシリルクロリドを3級アミン化合物存在下で反応さ せ、次いで蒸留または再結晶して合成される。また、J ournal of Organic Chemistr y, 39, 21 (1974) によれば、銀マレイミド は、マレイミドと硝酸銀をエタノール/ジメチルスルホ キシド中で苛性ソーダ存在下で反応させて合成される。 【0014】イミド化合物の使用量は、通常クロム化合 物1モルに対して0.1~1,000当量であり、好ま しくは0.5~500当量、より好ましくは1~300 当量である。イミド化合物の使用量がクロム化合物 1 モ ルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十 分得られず、多量のボリマーを副生する。一方、使用量

素、又は周期律表第IA、IIA、IB、IIB、II

がクロム化合物1モルに対して1,000当量を越える 場合には触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好まし くたい

【0015】本発明で使用されるクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(2)

 CrA_nB_n (2)

(式中、 mは1 ~ 6の整数であり、 nは0~4の参数で あ。またAは炭素数1~20のアルキル基、アリール 基、アレーン、アルコキン基、カルゴキシレート基、β ージアトナート基、β ーケトエステル基及びアミド基、 ルコテン原子、ドレコキン基、 m線型、 硫酸玉、 強磁 素酸基、カルボニル並びに配素から次な幕より選近れた 少なくとも1種以上を実上し、居は電素和化合物、リン 春年化合物、上素含有化合物、アンチモン含有化合物、 酸素含年化合物及び鉱黄合作化合物かかなる事より選近 れた少なくとも1種以上を実す)で示される化合物が好 適なものとして用いられる。

【0016】上記一提式(2)において、炭素数1~2 0のアルキル基としては、特に限定するものではない が、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル 基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタ メチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメ チル基等が挙げられる。炭素数6~20のアリール基と しては、特に限定するものではないが、例えば、フェニ ル基又はトルイル基等が挙げられる。 炭素数 6~20の アレーンとしては、特に限定するものではないが、例え げ ベンゼン エチルベンゼン又はヘキサメチルベンゼ ン等が挙げられる。炭素数1~20のアルコキシ基とし ては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ 基、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ基、ヘキシル オキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙 げられる。炭素数1~20のカルボキシレート基として は、特に限定するものではないが、例えば、アセテート 基、プロピオネート基、プチレート基、ネオペンタノエ ート基、2ーエチルヘキサノエート基、オキシー2ーエ チルヘキサノエート基、イソオクタネート基、ジクロロ エチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート 基。オレエート基。ベンゾエート基。又はナフテネート 基等が挙げられる。炭素数1~20のβ-ジケトナート 基としては、特に限定するものではないが、例えば、ア セチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナ ート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2。 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナー ト基、1、3-ブタンジオナート基、2-メチル-1、 3-ブタンジオナート基、ベンゾイルアセトナート基等 が挙げられる。炭素数1~20のβ-ケトエステル基と しては、特に限定するものではないが、例えば、アセチ ルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特 に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基 又はジシクロへキシルアミド基が呼呼られる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、ファ素、μ塞、奥東大はヨウ東が呼がられる。上記一般式(2)において、望葉を有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ビリジ、アミ、又はエトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィンオキンド等が挙げられる。 酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、木 無水カルボン酸、エステル、エーカル、アルコルスはカトン等であり、破資合をあり、破資合をもしては、特に限定するものではないが、例えば、木 無水カルボン酸、エステル、エーカル、アルコール又はカトン等であり、破資合をしては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルフォン、メオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0017】上記一般式(2)で示されるクロム化合物 としては、特に限定するものではないが、例えば、クロ ム(II) ジメチル、クロム(III) トリメチル、ク ロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス (n-アリル)、二クロム(II)テトラキス(n-ア リル). クロム(IV)テトラキス(ネオペンチル). クロム (IV) テトラキス (トリメチルシリルメチ ル)、クロム(II) ビス(シクロペンタジエニル)、 クロム (II) ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニ ル)、クロム(III)トリス(π-アリル)、クロム (IV) テトラキス(π-アリル). クロム(II) ジ フェニル、クロム(0)ピス(ベンゼン)、クロム(I I) ジフェニル (ベンゼン)、クロム(0) ビス(エチ ルベンゼン) クロム(0) ビス(ヘキサメチルベンゼ ン)、クロム(I)シクロペンタジエニル(ベンゼ ン)、クロム(IV)テトラメトキシド、クロム(I V) テトラエトキシド、クロム(IV) テトラプロポキ シド、クロム(IV)テトラブトキシド、クロム(I V) テトラヘキシルオキシド、クロム(IV) テトラス テアリルオキシド、クロム (IV) テトラフェノキシ ド、クロム(II) ビス(アセテート)、クロム(II I) トリス (アセテート) . クロム (II) ビス (プロ ビオネート)、クロム(III)トリス(プロビオネー ト)、クロム(III)トリス(プチレート)、クロム (II) ビス(2-エチルヘキサノエート). クロム (III) トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロ ム(II) ビス(イソオクタネート)、クロム(II I) トリス (イソオクタネート)、クロム (III)ト リス(オキシー2-エチルヘキサノエート)、クロム (III)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、 クロム(III)トリス(ネオペンタノエート)、クロ ム(II) ビス(ネオペンタノエート)、クロム(II I) トリス (ラウレート)、クロム (II) ビス (ラウ レート) . クロム(III) トリス(ステアレート) . クロム(II) ビス(ステアレート)、クロム(II I) トリス (オレエート)、クロム (II) ビス (オレ

クロム(11) ビス(ナフテネート). クロム(11 I) トリス (ナフテネート)、クロム (II) オキザレ ート、クロム(II) ビス(アセチルアセトナート)、 クロム(TTT)トリス(アセチルアセトナート). ク ロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナ ート)、クロム(III)トリス(ヘキサフルオロアセ チルアセトナート)、クロム(III)トリス(2. 2.6.6-テトラメチルー3.5-ヘプタンジオナー ト)、クロム(III)トリス(1,3-ブタンジオナ ート)、クロム(III)トリス(2-メチルー1、3 -ブタンジオナート)、クロム(III)トリス(ベン ゾイルアセトナート)、クロム(III)トリス(ジメ チルアミド) クロム (「 「 「) トリス (ジシクロヘキ シルアミド)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、 塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭 化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、 塩化クロミル、過塩素酸クロム、二塩化ヒドロキシクロ ム、硝酸クロム、硫酸クロム等が挙げられる。 【0018】さらに、トリクロロトリアニリンクロム (I I I) 、ジクロロビス (ピリジン) クロム (I I)、ジクロロビス(4-エチルビリジン)クロム(I I)、トリクロロトリピリジンクロム(III)、トリ クロロトリス (4-イソプロビルビリジン) クロム (I II). トリクロロトリス(4-エチルピリジン)クロ ム(III)、トリクロロトリス(4-フェニルビリジ ン) クロム (III) 、トリクロロ(1,4,7-トリ メチルー1, 4, 7ートリアザシクロノナン) クロム (III)、ジクロロジニトロシルビス(4-エチルピ リジン)クロム(II)、ジクロロジニトロシルビス (トリフェニルホスフィンオキシド) クロム (II)、 ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロ ム(II)、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィ ン) クロム (III)、トリクロロビス (トリプチルホ

エート)、クロム(III)トリス(ベンゾエート)、

げられる。
【0019】これらのうち取り扱いやすさ及び安定性の
面から、カルボキシレート基を有するクロムカルボキシ
レート化合物及びβージケナナート基を有するクロムβ
ージケトナート化合物が好ましく用いられる。より好ま

スフィン) クロム (| | | |) ダイマー、トリクロロトリ

ス (ブチルアセテート) クロム (I I I) 、トリクロロ

トリス (エチルアセテート) クロム (I I I) 、トリク

ロロトリス (テトラヒドロフラン) クロム (III)、

トリクロロトリス (ジオキサン) クロム (| | | |) . ト

リクロロトリス (iso-プロパノール)クロム (II

I)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)ク

ロム(III)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフ

ラン) クロム (III), クロム (III) トリス (ア

セテート)無水酢酸付加物、ヒドリドトリカルボニル (n-シクロペンタジエニル)クロム(III)等が挙 しくは、クロム(111)トリス(2-エチルヘキサノ エート) クロム(III)トリス(ナフテネート). クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、ク ロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナ -F) . 20A(III) FUX(2, 2, 6, 6-F トラメチルー3、5-ヘプタンジオナート) が用いられ る。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得 るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能で

【0020】本発明において使用されるアルキル金属化 合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一 撥式(3) (式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であっ

R. MX. (3)

て、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグ ネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは 炭素数 1~10のアルキル基からなる群より選ばれた少 なくとも1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ 基 アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれ た少なくとも1種以上を表す)で示される化合物、又は アルミノキサンが好適なものとして挙げられる。 【0021】上記一般式(3)において、炭素数1~1 0のアルキル基としては、特に限定するものではない が、例えば、メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル 基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられ る。アルコキシ基としては、特に限定するものではない が、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又 はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、 特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が 挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するもの

【0022】なお、上記一般式(3)において、MがA 1で、pとqがそれぞれ1.5のとき、A1R_{1.5}X_{1.5} となる。このような化合物は、理論的には存在しない が、通常、慣用的にA1。R。X。のセスキ体として表現 されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

ではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素

が挙げられる。

【0023】上記一般式(3)で示されるアルキル金属 化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチ ウム、プロビルリチウム、nーブチルリチウム、sーブ チルリチウム、セーブチルリチウム、ジエチルマグネシ ウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネ シウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジ エチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエ チルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアル ミニウム、トリイソプチルアルミニウム、トリーローへ キシルアルミニウム、トリー n - オクチルアルミニウ ム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチル アルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソ ブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエ トキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシク ロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウム エトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ エチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウ ムクロリド ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウ ムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリ ド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミ ニウムジクロリド等が挙げられる.

【0024】本発明において使用されるアルミノキサン とは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定 範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物であ る。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法に ついては、特に限定するものではなく、公知の方法で合 成できる。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物 そのまま、又は有標溶媒への希釈溶液に水を接触させる 方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネ シウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸網・5水塩等の 金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体 的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭 62-148491号公報に開示されている。加水分解 を行う際のアルキルアルミニウム化合物と水とのモル比 は通常1:0.4~1:1.2、好ましくは1:0.5 ~1:1.0である。

【0025】これらのアルキル金属化合物のうち入手の 容易さ及び活性の面からトリエチルアルミニウムやトリ イソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これら のアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず。 二種以上を混合して用いることも可能である。アルキル 金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して通 常0.1~10.000当量であり、好ましくは3~ 3,000当量、より好ましくは10~2,000当量 である。

【0026】本発明のクロム触媒は、前記のクロム化合 物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を原料とし て、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方 法は特に制限されないが、例えば、三量化反応原料であ るエチレンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合 物及びイミド化合物を接触させて触媒を調製し、接触と 同時に三量化反応を開始する方法(以下、同時触媒調製 法と称する)、またはクロム化合物、アルキル金属化合 物及びイミド化合物を前もって接触させて触媒を調製し た後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法(以 下、事前触媒調製法と称する)が採られる。具体的に は、同時触媒調製法の場合は、(1)クロム化合物、ア ルキル金属化合物、イミド化合物及びエチレンをそれぞ れ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属 化合物を含む溶液にクロム化合物。イミド化合物及びエ チレンを導入する、(3)クロム化合物、イミド化合物 を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入す

る、(4)アルキル金属化合物及びイミド化合物を含む 溶液にクロム化合物及びエチレンを導入する。(5)ク ロム化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、イミド化 合物及びエチレンを導入する、といった方法により触媒 を調製することができる。又 事前伸桿測製法の場合 は、(1)クロム化合物及びイミド化合物を含む溶液に アルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化 合物及びイミド化合物を含む溶液にクロム化合物を導入 する。(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化 合物及びイミド化合物を導入する、(4)クロム化合物 を含む溶液にイミド化合物とアルキル金属化合物を導入 する、という方法により触媒を諷製することができる。 なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。 【〇〇27】この練媒系を調製する際の、クロム化合物 の過度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあた り、0、001マイクロモル~100ミリモル、好まし くは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用 される。またここで用いられる溶媒は、特に制限するも のではないが、例えば、ブタン、ベンタン、ヘキサン、 ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、 シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサ ン、シクロオクタン、デカリン等の飽和脂肪族炭化水素 類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、 クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族 炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭 素、ジクロロエタン等の塩素化脂肪族炭化水素類が挙げ られる。また反応原料のオレフィンそのもの、あるいは 反応生成物、例えば、ブテン、1-ヘキセン、オクテ ン、デセン、ドデセン等の不飽和脂肪族炭化水素類を溶 媒として用いることもできる。これらのうち活性や入手 の面から、飽和脂肪族炭化水素類が好ましく、さらに好 ましくはシクロヘキサンやヘプタンが用いられる。これ らの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種 以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒 週製時の伸供港度をコントロールする目的で、必要に応 じて漂縮や希釈しても差し支えない。

【0028】また、クロム化合物、アルキル金配化合物 及びイミド化合物を接触させる際の温度は通常 - 100 ~250℃、好ましくは0~200℃ある。機械系列 測製時間は特に制限されて、通常の分~24時間、好ま しくは0分~20間である。ため、機能調製のが最大 様には、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。ま た、無機調製原料および溶像は十分に乾燥しておくこと が好ましい。

[0029]本参明によれば、上記の域へ調要されたク 口払化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物から なる触媒系に、更に一般式作。「カントできれる。ハ ロケシ 化物を活面し、クロム触媒として供される。ハ ロケン 化物の共存により触媒活性が向止やポリマーの開 生を抑動する等の効果が認かられる。 【0030】本発明において使用されるハロゲン化物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(4)

【0031】一般式(4)のハロゲン化物としては、例 えば、塩素、臭素、ヨウ素、ブチルクロリド、アミルク ロリド、ヘキシルクロリド、ヘプチルクロリド、オクチ ルクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリ ルクロリド、メチルブロミド、プロビルブロミド、ブチ ルプロミド、アミルブロミド、ヘキシルプロミド、エチ ルヘキシルプロミド、ノニルブロミド、セチルブロミ ド ジブロモメタン ジクロロエタン ジブロモエタ ン、ジクロロブテン、シクロヘキシルブロミド、クロロ ホルム、四塩化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベ ンゼン、プロモベンゼン、ジブロモベンゼン、塩化ナト リウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウ ム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三塩化ホウ素、 三鳥化ホウ素、三塩化アルミニウム、三鳥化アルミニウ ム、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマ ニウム、塩化第一すず、塩化第二すず、ヨウ化すず、三 塩化リン、五塩化リン、三塩化アンチモン、五塩化アン チモン、三臭化アンチモン、三ふっ化アンチモン、五ふ っ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメ チルアルミニウムプロミド、ジメチルアルミニウムアイ オダイド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルア ルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイ ド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウ ムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、ジ イソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアル ミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリ ド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシ ルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロ リド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアル ミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキク ロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリル プロミド、ジメチルシリルジクロリド、メチルシリルト リクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニル シリルジクロリド、メチルジクロロシラン、トリプチル チンクロリド、ジブチルチンジクロリド、ブチルチント リクロリド、トリフェニルチンクロリド、ジフェニルチ ンジクロリド、フェニルチントリクロリドが挙げられ る。これらのうち取扱い易さや経済性の面から塩素化物 が好ましく用いられ、より好ましくはジエチルアルミニ

ウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、塩化第 二すず、四塩化ゲルマニウム、五塩化アンチモンが用い られる。これらのハロゲン化物は単独で使用し得るのみ ならず、二種以上を混合して用いることも可能である。 【0032】ハロゲン化物の添加時期は、クロム化合 物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるクロ ム触媒の調製時に添加してもよいし、またエチレンの三 量化反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化 物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.2 ~5,000当量であり、好ましくは0.5~2,00 0 当量、より好ましくは1~1,000当量である。 【0033】本発明によれば、上記の如く調製されたク ロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物から なる触媒系に、更にルイス酸を添加し、オレフィンの低 重合反応用触媒として供される。ルイス酸の共存により 伸媒活性の向上の効果が認められる。

【0034】本発明において使用されるルイス酸は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(5) M(Ar)。 (5)

(式中、1は2〜4の整数であり、Mは周期律表第II B、IIIBXはIVB族の元素を表し、Arはアリー ル基より選ばれた少なくとも一種以上を表す)で示され る化合物が貯蔵なものとして挙げられる。

【0035】一般式(5)のルイス酸としては、例え ば、トリス (2-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3-フルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオ ロフェニル) ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェ ニル) ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロ ン、トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ボロ ン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル) ボロ ン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、ビス (ペンタフルオロフェニル) 亜鉛、トリス (ペンタフル オロフェニル) アルミニウム、テトラキス (ペンタフル オロフェニル) ゲルマニウム、テトラキス (ペンタフル オロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチル フェニル) ポロン等が挙げられる。これらのうち入手の 容易さおよび活性の面からトリス(ペンタフルオロフェ ニル) ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸 は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用 いることも可能である。また、上記のハロゲン化物と混 合して用いることも可能である。

【0036】ルイス酸の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる機構や測製時に添加してもよいし、また、既至含水近系に耐能添加してもよい、またこのルイス酸の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~900当量であり、幹ましくは10.5~1,500当量、より軽ましくは1~1,000当量である。ルイス酸の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量未満の場合は低極を対して0.1当量を10.14世紀で10.14世紀が10.14世紀で10.1

性が十分得られない。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して2,000当量を越える場合には触媒活性が 増加せず経済的に好ましくない。

10037〕未要所によれば、クロム化合物、アルキル 金銀化合物及び4ミド化合物からなるクロム施媒の存在 下にエナレンを三単化する反応といて、農業舎権 化合物、硫黄含有右機化合物及びリン含有有機化合物か らなる前より選近れる一個以上のヘテロ元素含有有機化 合物が反応系に添加される。

【0038】上記の酸素含有有機化合物としては、特に 制限するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン 酸、2-エチルヘキサン酸、ステアリン酸、オレイン 酸、安息香酸等のカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチ ル、安息香酸プチル等のカルボン酸エステル類、コハク 酸無水物、フタル酸無水物、1、2-シクロヘキサンジ カルボン酸無水物等のカルボン酸無水物類。アセトン。 メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、 メチルー t ープチルエーテル、テトラヒドロフラン、 1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメ チルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテ ル、アニソール、ジエトキシジフェニルシラン、ジエト キシジメチルシラン等のエーテル類、フラン、2-メチ ルフラン、3-メチルフラン等のフラン類、メタノ-ル、エタノール、ブタノール、2 - エチルヘキサノー ル、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコ ル、ボリプロピレングリコール、フェノール等のアル コール類が挙げられる。硫黄含有化合物としては、特に 制限するものではないが、例えば、メルカプタン、チオ フェノール等のチオール類、メタンスルホン酸メチル、 メタンスルホン酸エチル、pートルエンスルホン酸メチ ル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスル ホン酸ブチル、pートルエンスルホン酸ドデシル等のス ルホン酸エステル類、ジメチルスルフィド、ジエチルス ルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィ ド、ジシクロヘキシルスルフィド、ジフェニルチオエー テル、テトラヒドロチオフェン等のスルフィド類、ジメ チルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジプロピル ジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシ ルジスルフィド等のジスルフィド類、チオフェン、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2,3-ジ メチルチオフェン、2-エチルチオフェン、ベンゾチオ フェン等のチオフェン類が挙げられる。リン含有化合物 としては、特に制限するものではないが、例えば、トリ フェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシク ロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリ ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン等のホスフィ ン類、トリフェニルホスフィンオキシド、トリプチルホ スフィンオキシド等のホスフィンオキシド類、トリフェ ニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリシク

ロヘキシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、 トリブチルホスファイト、トリエチルホスファイト等の ホスファイト類、トリメチルホスフェート、トリエチル ホスフェート、トリブチルポスフェート、トリフェニル ホスフェート等のホスフェート類が挙げられる。

【0039】これらのうち炭定性の面から、エーテル 類、チオフェン類が好ましく用いられ、より好ましくは 1、2ージメトキシエタン、チオフェンが用いられる。 また、上記へデロ元素含有有機化合物はそれぞれ単独で 使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いること も可能である。

【0040】ヘテロ元素含有有機化合物の添加時期は、 特に制限するものではないが、クロム触媒の調製時にあ らかじめ添加しておいてもよいし、またエチレンの三量 化反応系に直接添加してもよい。ここで、前記の事前触 媒調製法による触媒の調製段階でヘテロ元素含有有機化 合物を添加すると触媒活性が著しく低下する場合があ り、事前触媒調製法においてはヘテロ元素含有有機化合 物の添加はエチレンの三量化反応系に直接添加すること が好ましい。またヘテロ元素含有化合物の使用量は、通 常クロム化合物1モル当たりに0.1~100,000 当量の割合で反応系に添加することが好ましく、より好 ましくは0.5~75,000当量、さらに好ましくは 1~50,000当量である。ヘテロ元素含有化合物の 使用量が什込み溶液の100.000当量より多い場合 は触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくな い。これらヘテロ元素含有有機化合物をエチレンの三量 化反応系に添加すると、C6選択率(生成液体中の炭素 数6のオレフィン選択率)が向上する。

【0041】このようにして調製されたプロム触媒を用 いてエチレンの三単化反応を行なう。本発明においてク ロム触媒の使用量は特に刺刺されないが、通常、刺記等 線で希釈し、三葉化反応液 1リットルあたり、クロム化 合物が0、001マイクロモル~100ミリモル、好ま しくは0、01マイクロモル~10ミリモルの強度で使 用される。これより小さい触媒濃度では、触媒溶性が得 られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒溶性が 増加せ"容器が的でない。

【0042】本祭明における三量化皮店の温度は、通常 -100~250できるが、好ましくは0~200で である。反応圧力は、三量化反応系がエチレン等開気で おれば、特に制限されないが、通常、絶対圧で0~3 の00ks/cmiであり、好ましくは0~300ks /cmiである。また、反応時間は温度や行力に左右され、一層に決めることはできないが、通常5秒~6時間 である。また、エチレンは、前記の圧力を保ように基 である。また、エチレンは、前記の圧力を保ように基 である。また、エチレンは、前記の圧力で対入 して反応させてもよい、原形が工であるエチレンには、 反応に不活性なガス、例とば望来、アルゴン、ヘリウム 等が含まれても何ら差し支えなか、さち、三量化反応の すべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望まし い。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好まし

[0043] 本反母は、同分式、半途終む、連絡せつい すれても実施さきる。三量例なた路すぎた。反応がより は、木、アルコール、木酸化ナトリウム水溶液等の重合 火活剤を添加して反応を存止させる。火活したポテコム 機能は公知の限労収率方法。例えば、木まさはプリカ 水溶液はよる植田等で除去した後、生恵した1ーヘキセ いは、公知の植田法や茶部とはより反反流より分離され る。また、耐生するボリマーは、反反流出口で公知の途 心分離だや生成1ーヘキセンの蒸留分離の添り泡法とし て分解除たされまり

【0044】 【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に

(東州内) 以下に、本光明を見かて見た。 説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもの で、本発明はこれらの実施例に限定されるものではな い。

実施例1

調度計、触媒フィード管及が批拌装置を備えた内容標3 00mlのステンと入期間圧反応容器を90でで加速度 整定機したのが重要が表で十分環境力化。0.885m mol/Lのクロム(III)トリス(2-エチルへキ ナ/エート)シャロペキリで第11.1 ml. 0.6 0 mm ol/Lのクロイギド/シクロペキサン滞落10 0 ml および27.3 mm ol/Lの1、2-ジメトキ シェクシ2、2 ml を反応容器制能に仕込み、エナン 十分環境した。一方、機構フィード際に0.188 m ol/Lのトリエチルアルミニウム/シクロペキサン滞 流2.3 ml. 7.3.9 mm ol/Lのジエチルアルミ ニウムクロリド/シクロペキウン溶液2.2 mlを仕込 がた。

【0045】反応容器を120℃に加熱し、撹拌速度を 1.000 r pmに調整後、触媒フィード管にエチレン を導入し、エチレン圧によりトリエチルアルミンシ ジエチルアルミンウムクロリドの混合溶液が反応容器制 側に導入され、エチレンの三単化反応を開始した。反応 容器内の絶対圧力を40 kg / c m² となるようにエチ レンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように 遅入し続け、これの反応条件を入った原で30 応を存った。30分後、反応容器中に木敷化ナトリウ ム水溶液を塗蓋で圧入することによって触媒を矢流させ て反応を停止して

【0046】反応容器を容温さで急担し、次いで原圧した。反応流及び剛収した気体中に含まれる生態物をガス クロマトグラフィーにより分析した。また、反応流に含 まれる解係分をう様を用いてろ別し、これを順忽後、被 圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測 定した。結果を表しに示す。

【0047】実施例2~9

1.2-ジメトキシエタンの代わりに、表1,2に示す ヘテロ元素含有有機化合物を用い、さらに表1に示す反 応条件にしたこと以外、実施例1と同様にして反応を行 なった。結果を表1、2に示す。

【0048】実験例10

100m1シュレンク管にマレイミドを5.8mg(6 0 µm o 1) を秤取り、乾燥シクロヘキサン100 m 1 に溶解させ、0.885mmo1/Lのクロム(II I)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキ サン溶液1.1mlを入れ混合した。0.188mol /Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液 2. 3 m 1 、 7 3 . 9 m m o 1 / L のジエチルアルミニ ウムクロリド/シクロヘキサン溶液2.2m1を加え、 室温で1時間撹拌して、触媒溶液を調製した。

【0049】温度計、触媒フィード管および撹拌装置を 備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を 90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換し た、前記の触媒溶液を全量容器に仕込み、さらに21. 5mmol/Lのチオフェン/シクロヘキサン溶液2. 8m1を添加した。撹拌速度を1,000rpmに調整 し、反応容器を120℃に加熱後、反応容器内の絶対圧 力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き 込みエチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力 を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保っ た状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中 に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによっ

て触媒を失活させて反応を停止した。 【0050】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧し た、反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガ スクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に 含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、 減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を 測定した。結果を表2に示す。

【0051】実練例11

温度計、触媒フィード管及び指挥装置を備えた内容積3 ○○m1のステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真 空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.189m o 1 / Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶 液3.2m1と乾燥したシクロヘキサン25m1を反応 容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触 媒フィード管に9、80mmol/Lのクロム(II I) トリス(2-エチルヘキサノエート) /シクロヘキ サン溶液2.1mlおよび0.750mmol/Lのマ レイミド/シクロヘキサン溶液80m1及び21.5m mol/Lのチオフェン/シクロヘキサン溶液2.8m 1を仕込んだ。

【0052】反応容器を80℃に加熱し、撹拌速度を 1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレン を導入し、エチレン圧によりクロム化合物とマレイミド の混合溶液が反応容器胴側に導入され、エチレンの三量 化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/ cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前 記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件 を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応 容器中に水酸化ナトリウム水溶液を容素で圧入すること によって触媒を失活させて反応を停止した。

【0053】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧し た。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガス クロマトグラフィーにより分析した。また、反応流に含 まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減 圧下で乾燥(1mmHg. 100℃)してその重量を測 定した。結果を表2に示す。

【0054】比較例1

1,2-ジメトキシエタンを添加しなかったこと以外、 実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示 す.

【0055】比較例2

チオフェンを添加しなかったこと以外、実施例12と同 様にして反応を行なった。結果を表2に示す。 [0056]

【表1】

		2100							
- 単数語									
C r (test)		Cr(2-E3),	Cr (1-E3) .	Cr(1-10)	Cr (2-EH)	Cr (2-EH).	Gr(2-23),	Cr (2-E3),	C+(3-EB),
I om a	-	1.0	1.0	1. 0	1.0	1.	1.0	-	1.0
イミド化合物		TV12F	TITLE	774 2 17	4744F	*174 × F	* 174 t F	71717	V 7 4 2 8
I om #	-	60.0	80.0	80.0	0.09	60.0	60.0	60.0	60.0
フルキル企業化合物		Et.A.	E t, A]	Et.A1	E t.A.	E t . A I	EtiAi	2 t.A.1	E 1. A.1
l om #	- 10	430	430	430	430	430	430	430	4 3 0
ハロゲン化物		Et, AIC1	Et.A1C1	Et, AICI	Et.AlCI	Et,Aici	ELALCI	Et.A1C1	E t. AICI
Loma	10	150	160	160	160	160	160	1 6 0	160
ヘチャ元独の有井橋化合物	(FAM)	DME	CHDA	野鉄エチル	727	V SFAZBTIF	TBP	TPP	11144
1 om a	-	80.0	60.0	0 .09	1000	10.0	1.0	80.0	1000
民店条件									
成応加速 で		120	120	120	120	120	120	120	120
エチレン圧 メタノ	kg/cm²	0 +	0 7	4.0	40	4 0	0 7	40	4
成成時期 分		3.0	* 0	30	00	3.0	3.0	0 10	
会議活制 ドロー	-1	kg-1-^+セン/g-Cr・時間	2004年						
		219	153	1 9 2	95. 1	237	76.3	2 8 3	102
政体 W 1.%	26	98.2	98.0	0.8	97.5	9 8. 5	98.3	98.4	97.4
副体(PE) wt%	×	1.8	2.0	2.0	1. 5	1. 5	1. 1	1. 6	. 6
液体中の wtK	×								
件供售少器 C.4		0. 2	0.3	0.3	0. 2	.0	0. 8	6.0	0. 2
0.0		87.7	88.9	\$8.0	91.0	87.4	87.5	87.3	91.4
C.8		8.0	0.8	1.1	1. 2	1. 2	-	1. 2	1. 2
C10+	+ 0	11.3	10.1	10.6	7.6	10.6	1.1.1	10.6	7. 2
CB網底 W1%	×	9 2. 6	92.3	80.00	94.1	98.7	90.9	93. 8	94. 2

[0057] [表2]

		実施例9	実施判10	実施到11	比較例1	比較到2
触媒系						-
Cr化合物		Cr(2-EH).	Cr(1-RE).	Ce (2-8E)	Cr(2-EH).	Cr(2-E1).
	µm o 1	1. 0	1.0	20,6	1.0	20.6
イミド化合物		マレイミド	マレイミド	マレイミド	VV11K	マレイミド
	µm o l	50.0	60.0	60.0	60.0	60.0
アルキル金属	化合物	E t.A.I	Et.Al	Et.Al	E t . A 1	Et.Al
	µmo l	430	430	600	480	600
ハロゲン化物		EtiAlCI	Et.AICI	-	E t.AICI	-
	µmol	180	160	-	160	-
ヘテロ元素含	有有機化合物	チオフェン	ナオフェン	ナオフェン	-	-
	µmo1	50000	60.0	60.0	-	-
灰応条件						
反応連続		130	1 2 0	8.0	120	8.0
エチレン圧	kg/cm ²	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
反定時間	59	3 0	3 0	3 0	3 0	3.0
時果						
触鄰活性	kg-1-~	キセン/g-Cr	- 時間		i .	
		49.3	305	3.5	278	6. 4
	w t %	97.3	98 7	84. 6	98.5	78.6
固体 (PE)	w t %	1. 7	1. 3	15.5	1, 5	21.4
液体中の	w t %]	l			i
生成物分布	C 4	0.3	0.7	6. 2	0, 1	10.7
	Св	92, 1	87.9	73, 4	86.7	62.8
	CB	1.0	1.1	2. 6	0. 9	3. 6
	C 1 0 +	6.6	10.3	17.9	12, 2	25.9
C6純安	w t %	96. 2	93.7	93.0	93. 2	92.6

[0058]

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキ ル金属化合物及び安定性の高い取り扱いの容易なイミド 化合物からなるクロム触媒の存在下にエチレンを三量化

する反応において、ヘテロ元素含有有機化合物を反応系 に添加すると高選択的に1-ヘキセンを得ることができ る。

[0059]

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6 COSF 10/02

識別記号 庁内整理番号

FΙ COSF 10/02 技術表示簡所